

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-111137

(43)Date of publication of application : 29.05.1986

(51)Int.Cl.

B01J 19/00

C03C 17/22

C23C 14/06

C30B 25/02

(21)Application number : 59-231809

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 02.11.1984

(72)Inventor : HIRABAYASHI KATSUHIKO
KOGURE OSAMU

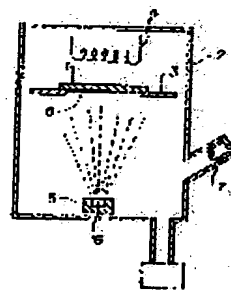
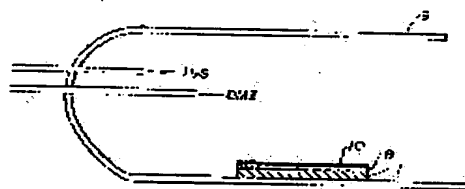
(54) PRODUCTION OF ZNS FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a ZnS film excellent in crystallinity and capable of control by vapor-depositing the ZnS film on the top surface of a substrate and further more forming the ZnS film on the vapor-deposited ZnS film by a gas phase growing method of organic metal.

CONSTITUTION: An Si(III) substrate 1 is introduced in to a vacuum vessel 2, held by a holder 3 and also heated at about 220° C with a heater 4. The electron beam is irradiated to the ZnS pellets 6 incorporated in a crucible 5 provided to the inside of the vacuum vessel 2 from an electron gun 7 and a ZnS filter 8 of about 150 μ m thickness is coated on the surface of the substrate 1. Thereafter the inside of the vacuum vessel 2 is regulated to the ordinary pressure and the substrate 1 in a vessel is taken out, introduced into a heating furnace 9 and annealed at about 900° C for about 1hr.

Furthermore the temp. of the sub strate is elevated at about 370° C and dimethyl zinc plus H₂S are introduced and a ZnS film 10 of about 4,500 μ m thickness is grown on the vapor-deposited ZnS film 8 in about 60Torr gas pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-111137

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月29日

B 01 J 19/00
C 03 C 17/22
C 23 C 14/06
C 30 B 25/02

B-6812-4G
8017-4G
7537-4K
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ZnS膜の作製方法

⑮ 特 願 昭59-231809

⑯ 出 願 昭59(1984)11月2日

⑰ 発 明 者 平 林 克 彦 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑱ 発 明 者 小 暮 攻 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 光石 士郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ZnS 膜の作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上面に ZnS 膜を蒸着した後、ZnS 蒸着膜上にさらに有機金属気相成長法により ZnS 膜を形成することを特徴とする ZnS 膜の作製方法。

(2) 基板に Si(111) 基板を使用したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の ZnS 膜の作製方法。

(3) 基板にガラス基板を使用したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の ZnS 膜の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、大面積基板上に結晶性の良い ZnS 膜を低価格で容易に形成しうる ZnS 膜の作製方法に関する。

<従来の技術>

最近、ZnS は青色発光ダイオードの材料として注目を集めているが、ZnS は発光特性が特に結晶性に敏感に影響する。

従来の ZnS 膜の作製方法として、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、気相成長法などの方法が行われていたが、導電性の制御が極めて困難であった。最近になり、有機金属成長法(Organic Metal Chemical Vapor Deposition、以下、単に「MOCVD法」と言う)や分子線エビタキシャル法(Molecular Beam Epitaxial Method、以下、単に「MBE法」という)が ZnS 膜の導電性の制御が可能であるとして注目を集めている。例えば、米国物理学協会発行の学術雑誌、「アプライドフィジクス レターズ誌(Applied Physics Letters)」第38巻第5号(1981年)352頁に、ダブリュ・ステュティウス氏(W. STUTTIUS)による速報「ブリベレイション・オブ・ロー・レジスタビリティ・N-タイプ・シンタ・サルファイド・バイ・OMVTE (Preparation of Low Resistivity N-type Zinc Selen by OMVTE)」

において、有機金属成長法によりGaAs基板上に直接ZnS膜の低抵抗膜を成長、つまり導電性制御できる可能性について報告した。

MOCVD法においては、ZnS膜成長用の基板としてガラス、Si、GaP、GaAsが用いられており、ZnS膜はこれら基板の上面に、それぞれ多結晶（配向性なし）、配向性を有する多結晶、単結晶、単結晶として成長させて得られるものであつて、結晶性はこの順で良くなると報告されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかし、ZnS単結晶が成長可能なGaP、GaAs基板は高価であり、大面積の基板を入手することも不可能である。

本発明は、従来のZnS膜作製方法におけるこのような欠点を解消するためになされたものであつて、低価格で大面積の基板を得やすいSi(111)基板およびガラス基板を使用し、これら基板上面にそれぞれ単結晶および多結晶（配向性あり）のZnS膜を成長させるZnS膜作製方

などの方法が適用できる。また、基板としてSi(111)基板およびガラス基板が使用できる。

有機金属気相成長法には、例えばジメチルジシラン（以下、「DMZ」と略称する）と H_2S をソースに使用する。

<作用>

本発明にかかるZnS膜の作製方法は、導電性の制御が可能なMOCVD法を採用するに当たり、基板上に一旦、パフア層としてZnS膜を蒸着させてから、ZnS蒸着膜上にMOCVD法でZnS膜を形成させるため、結晶性がよく、かつ導電性の制御が可能なZnS膜を作製することができる。

<実施例>

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の内容を具体的に説明する。

(実施例1)

Si(111)基板1の表面を希フッ酸でエッチングして、基板表面の SiO_2 膜を除いてから、真空槽2内に入れ、ホルダ3で保持すると共に、ヒ

法を提供しようとするものである。

<問題点を解決するための技術手段>

本発明者は、上記目的を達成するため、上述したSi(111)基板およびガラス基板上に電子ビーム加熱蒸着したZnS膜がそれぞれ単結晶および(111)配向の多結晶として形成されるという事実を基にし、このようなZnS膜をパフア層として使用すれば安価で、しかも入手しやすい大面積のSi(111)基板又はガラス基板を使用してMOCVD法により、結晶性のよい大面積のZnS膜を作製しようとの考の下に実験を重ねた結果、本発明を完成することができた。

本発明にかかるZnS膜の作製方法は、基板上面にZnS膜を蒸着した後、ZnS蒸着膜上に、さらに有機金属気相成長法によりZnS膜を形成することを特徴とするものである。

本発明のZnS膜作製方法において、Si(111)基板又はガラス基板上に蒸着するZnS膜の蒸着方法は抵抗加熱、電子ビーム加熱、高周波加熱等による真空蒸着、スパッタ蒸着、気相成長法

一々4でSi(111)基板1を220℃に加熱する。そして、 10^{-5} Torr程度に排気した真空槽2内に配置したるつば5内のZnSペレット6をターゲットとして、電子銃7から電子ビームを照射し、基板1の表面に蒸着速度数 $\text{\AA}/\text{sec}$ でパフア層として厚さ150 \AA のZnS膜8を被着させた。

次いで、真空槽2内を常圧にもどし、槽内のSi(111)基板1を取り出し、第2図に示すごとく加熱炉9内に入れ300℃において約1時間アニールした。

その後さらに基板温度を370℃に上げると共に、図示外のガス供給源から、ジメチルジシラン（以下、「DMZ」と表わす）を流量 $20 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ で、 H_2S を流量 $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ で加熱炉9内に導入し、80Torrのガス圧の下でDMZと H_2S のMOCVD反応によりZnS蒸着膜8上に、厚さ4800 \AA のZnS膜10を成長させた。

得られたZnS膜10の反射電子線回折像を示すと第3図に示すとき干渉回折像A, A, ...が得られ、このZnS膜10は(111)面に配向し

た多結晶であることを示している。

(比較例1)

真空槽内でZnS蒸着膜8を形成せず、基板表面のSiO₂膜を希フッ酸でエッチング除去したSi(111)基板を、加熱炉内に入れ、実施例1の場合と同じ条件のMOCVD法で、Si(111)基板上面に直接ZnS膜10を厚さ4500Åに成長させた。

そして、得られたZnS膜10の反射電子回折像を示すと第4図のごとき同心円状の回折像B, B, -が得られた。この回折像からZnS膜10のZnS結晶は多方向に配向した多結晶であることを示している。

(実施例2)

真空槽内のSi(111)基板1の加熱温度を180℃に調節してZnS膜8を蒸着することと、ZnS膜8上にMOCVD法により形成するZnS膜の膜厚を4000Åにすること以外は実施例1と全く同じ製造方法によつてZnS膜10を作製した。

そして、得られたZnS膜10のX線回折パタ

ーンCを第5図に示す。ただし、第5図の横軸は回折角度(2θ)を度単位で示し、縦軸は回折強度を示す。

(比較例2)

Si(111)基板1上面に直接、MOCVD法で被着するZnS膜10の膜厚を4000Åにすること以外は、全く比較例1と同じ方法でZnS膜10を作製した。

かくして得られたZnS膜10のX線回折パターンDを第6図に示す。第6図の結果から、ベッファ層8を介して成長させたZnS膜10の方が、ベッファ層8を介さない場合に比べて、(111)ピークが強くなり、(111)配向が強くなっていることがわかる。

以上の結果は、Si(111)基板を用いた場合だけでなくガラス基板を使用した場合にも同様の結果が得られる。

<発明の効果>

以上の説明から明らかなように、Si(111)およびガラス基板上へのZnS膜のMOCVD法によ

る成長において、蒸着したZnS膜をベッファ層として用いることにより、Si(111)基板上では(111)配向した多結晶から単結晶へ、またガラス基板上では、(111)配向性の強い多結晶へ、結晶性の改善を行うことができる。

したがって、このZnS膜を使用して発光効率のよい大面積の青色発光ダイオードや、電場発光(ELE発光)体を作製することも可能となる。

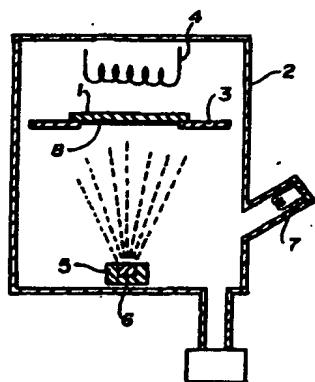
4.図面の簡単な説明

第1図は本発明のZnS膜の作製方法におけるZnS蒸着膜作製工程で使用する真空蒸着装置の概略構造図、第2図はZnS蒸着膜上に形成するZnS膜の有機金属気相成長法の要領を示す要部断面図、第3図はSi(111)基板上のベッファ層を介してMOCVD法で成長させたZnS膜の反射電子回折パターン図、第4図はベッファ層を介しないでSi(111)基板上にMOCVD法で成長させたZnS膜の反射電子回折パターン図、第5図はSi(111)基板上のベッファ層を介してMOCVD法で成長させたZnS膜のX線回折パターン図、第6

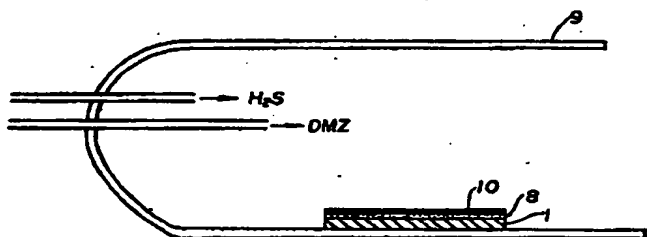
図はベッファ層を介しないでSi(111)基板上にMOCVD法で成長させたZnS膜のX線回折パターン図である。

特許出願人 日本電信電話公社
代理人 弁理士 先石士郎(他1名)

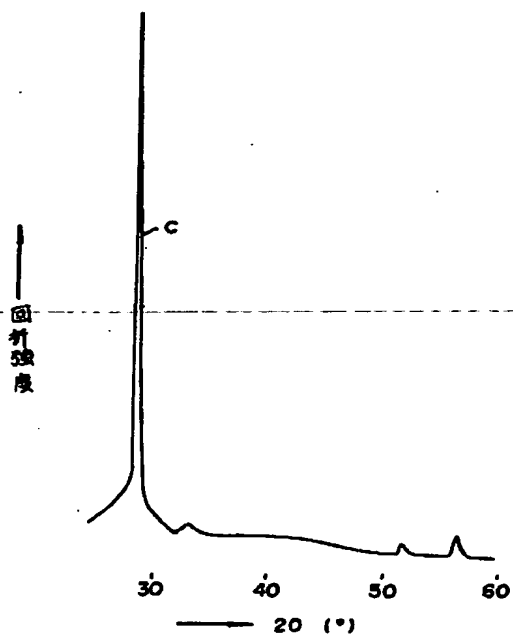
第 1 図



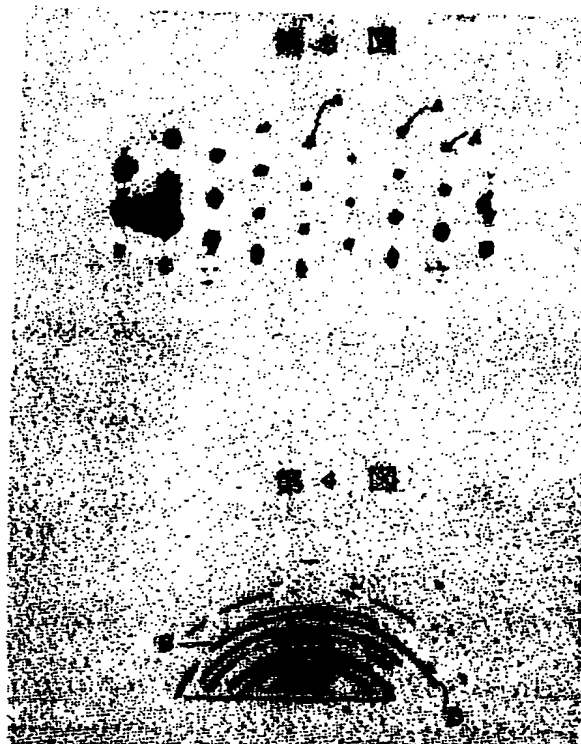
第 2 図



第 5 図



第 4 図



第 6 図

